

<報文>溶融ニッケル-イオウ系の800 ° ? 1,200 ° における活量測定

著者	竹脇 正広, 阿座上 竹四, 亀田 満雄
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	28
号	1
ページ	113-122
発行年	1972-11-15
URL	http://hdl.handle.net/10097/32656

熔融ニッケル-イオウ系の 800°~1,200°C における

活量測定*

竹脇 正広** 阿座上竹四*** 亀田 満雄****

Activity Measurements of Liquid Nickel-Sulfur System between 800° and 1,200°C.
By Masahiro TAKEWAKI, Takeshi AZAKAMI and Mitsuo KAMEDA

Equilibria between Ni-S melts and atmospheres of known sulfur pressures were determined for the temperature range of 800°–1,200°C and sulfur concentrations from nickel saturation to $N_s=0.44$. The data obtained were used to calculate activity-composition relations in the melts. The results of the present study were in good agreement with those of previous investigators.

The free energy of formation of liquid stoichiometric Ni_3S_2 was established as follows:

$3Ni(s) + S_2(g) = Ni_3S_2(l)$, $\Delta G^\circ = -56,910 + 15.71T$. Using these values, fundamental reaction of the nickel matte smelting was discussed from the viewpoint of the nickel losses in slag.

(Received June 23, 1972)

1. 緒 言

ニッケル乾式製錬においては、硫化鉱に対してはもちろん、酸化鉱に対してもニッケルマットを作ってこれにニッケルを濃縮したのち、ニッケルを回収することがしばしば行なわれる。この場合、ニッケル-イオウ系は最も基本的な系として重要であるが、従来十分な研究がなされておらず、同じくマットを作る銅などに比較すると利用できる数値はきわめて乏しい。

すなわち、Rosenqvist¹⁾は H_2S-H_2 混合ガスとの平衡により、1,000°C までの測定を行なっているが、ニッケルの活量を求めるのに十分な結果は得ていない。Remeny²⁾は起電力法により 1,250°C で測定を行なっている。また、Nagamori ら³⁾は 700°~1,100°C の温度範囲で、熱天秤を用いて測定を行ない、ニッケル側液相線から $N_s=0.4$ 付近までの組成範囲で信頼できる結果を得ている。その報告は本実験の進行中に発表されたが、方法がやや違うにも拘らず本実験の結果と種々の点でよい一致がみられる。

本実験は 800°~1,200°C の温度範囲でニッケル側液相線より $N_s=0.44$ にわたる組成範囲で H_2S-H_2 混合ガスと融体との平衡により活量測定を行なったもので、とくにニッケル側液相線については別の方法による確認実験を行なってその組成とイオウ分圧の関係を確かめた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

水冷キャップを備えた石英製堅形反応管の底部に試料を入れたアルミナルツボをおき、反応管上部よりガス導入管をアルミナルツボ内試料直上まで挿入する。また、アルミナルツボに近接して

* 日本鉱業会昭和46年春季大会にて発表

** 住友金属鉱山株式会社

*** 東北大学工学部 金属工学科

**** 東北大学工学部 金属工学科 選鉱製錬研究所併任

1) T. Rosenqvist: J. Iron Steel Inst., **157** (1954), 37.

2) T.F. Remeny: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met., (1961) No. 6, 58.

3) M. Nagamori & T.R. Ingraham: Met. Trans., **1** (1970), 1821.

Pt-Pt·Rh 熱電対を位置させる。ガス導入系は市販の H_2S および H_2 ボンベから取出したガスをそれぞれ精製脱水し、流量を測定したのち混合して導入するようになっている。炉はカンタル線巻管状炉で、パルス型 PID 温度調節計により $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に制御した。

2.2 試料

ニッケル粉 (99.95%) と粉碎した結晶イオウを混合し、透明石英アンプルに真空封入して 500°C で 24~30hr 保持した後急冷し、取出して粉碎し化学分析により組成を決定した。分析はニッケルに対しては EDTA 滴定法、イオウに対しては重量法を用いた。

2.3 高温におけるガス組成

室温で混合した H_2S と H_2 を高温で試料と平衡させる場合、混合ガスは次式によってイオウ分圧を与える。

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{S}_2 = \text{H}_2\text{S} \quad \Delta G^\circ = -21,580 + 11.81T \cdots \cdots (1)$$

しかし、高温のガス中にはこれら 3 種のガス分子のほか、 S , S_4 , S_6 , S_8 , HS などのガス分子種の存在が考えられ、その量によっては (1) 式によるイオウ分圧が影響を受けることになる。 800°C ~ $1,200^\circ\text{C}$ 程度の温度では S_4 の存在が S_2 におよぼす影響は相対誤差で約 0.1% で、 S , S_6 , S_8 などはこれより小さいからいずれも無視しても差支えないと思われる。一方、 HS の存在を高温で考慮する必要性については、著者ら⁴⁾ もすでにこれを考慮した場合の計算について報告しており、また Burgmann ら⁵⁾ や Banya ら⁶⁾ によっても適用されている。すなわち、 $1,000^\circ\text{C}$ 以下ではその影響は小さく、無視しても差支えないが、 $1,100^\circ\text{C}$ では 0.6%, $1,200^\circ\text{C}$ では 1.2% 程度にも達するので、著者らの計算方法⁴⁾ にしたがってイオウ分圧を補正した。

3. ニッケル側液相線について

ニッケル-イオウ系状態図⁷⁾ は第 1 図に示すようなもので、測定可能な融体範囲はニッケル側の液相線右側にある均一融体の部分となる。そこで、この液相線が重要な基準となるのでまずその位置を確認し、ついで線上の液相が示すイオウ分圧を調べた。

3.1 液相線の位置

液相線の位置を確かめるため、次のような実験を行なった。すなわち、アルミナルツボ中のややイオウ過剰の組成をもつニッケル-イオウ系試料に純ニッケル棒を挿入して、不活性気流中で所定温度に 15~20hr 保持した後冷却し、化学分析により組成を決定した。 800°C ~ $1,200^\circ\text{C}$ でおよそ 100°C おきに行なった結果を Nagamori ら³⁾ の結果とともに第 1 図に示した。本実験の結果は状態図および Nagamori らの結果に比べて僅かながらイオウの少ない方に寄っているが、いずれもよい一致が認められる。

3.2 液相線上のイオウ分圧

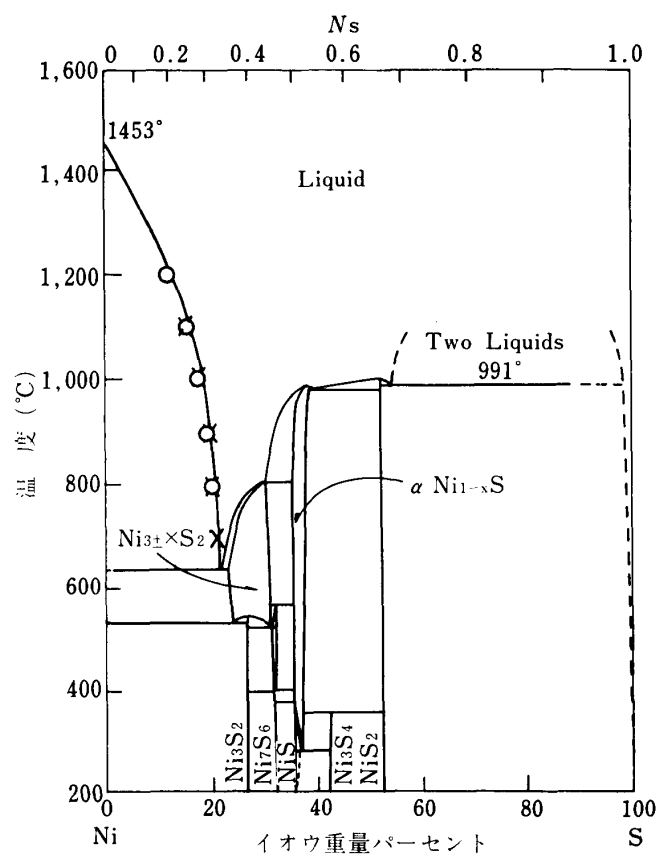
前節で確かめた液相線上のニッケル飽和融体は、状態図が示すようにニッケル側に固溶範囲が認められないとすれば各温度において固体純ニッケルと平衡すると同時にある平衡イオウ分圧をもつが、この値は後に述べるように融体の活量の基準点として重要である。これを知るために、反応管中で厚さ 0.5mm、径 10mm のニッケル板に H_2S - H_2 混合ガスを 20hr 以上吹きつけ、ニッケル板が反応したかどうかを調べた。混合比を少しずつ変えたとき、混合ガスのイオウ分圧が液相線上の融体が呈するイオウ分圧よりも小さい間は反応しないが、少しでもこれをこえればニッケル板は

4) M. Nagamori & M. Kameda: Trans. J.I.M., **9** (1968), 187.

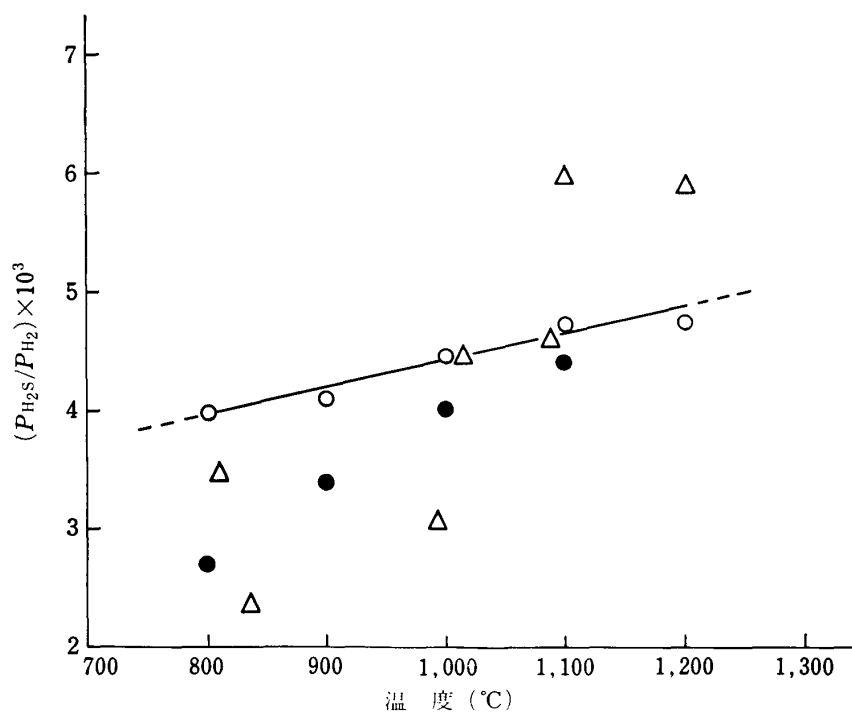
5) W. Burgmann, G. Urbain & M.G. Froberg: Mémo. Sci. Rev. Met., **65** (1968), 567.

6) S. Banya & J. Chipman: Trans. TMS AIME, **242** (1968), 940.

7) E.M. Levin, C.R. Robbins & H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement, (1969), 516. The American Ceramic Society.



第1図 Ni-S 系状態図⁷⁾
○ 本実験 × Nagamori et al⁸⁾



第2図 液相線上の平衡ガス組成と温度の関係
○— 本実験 ● Nagamori et al⁸⁾ △ Rosenqvist¹⁾

反応して融体を作り、元の形状を失なうから、その変化点をはさむ最も近接したイオウ分圧の平均値をもって液相線上の平衡値とした。他との比較のためにイオウ分圧を $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ で示し、温度との関係をプロットすると第2図のようになる。本実験の値はよい直線関係を示しており、Nagamoriらの結果もやや勾配は急であるが、よい直線性がみられる。一方、Rosenqvist¹⁾の値はややバラついているが、いずれも正の温度依存性を示している点では一致がみられる。

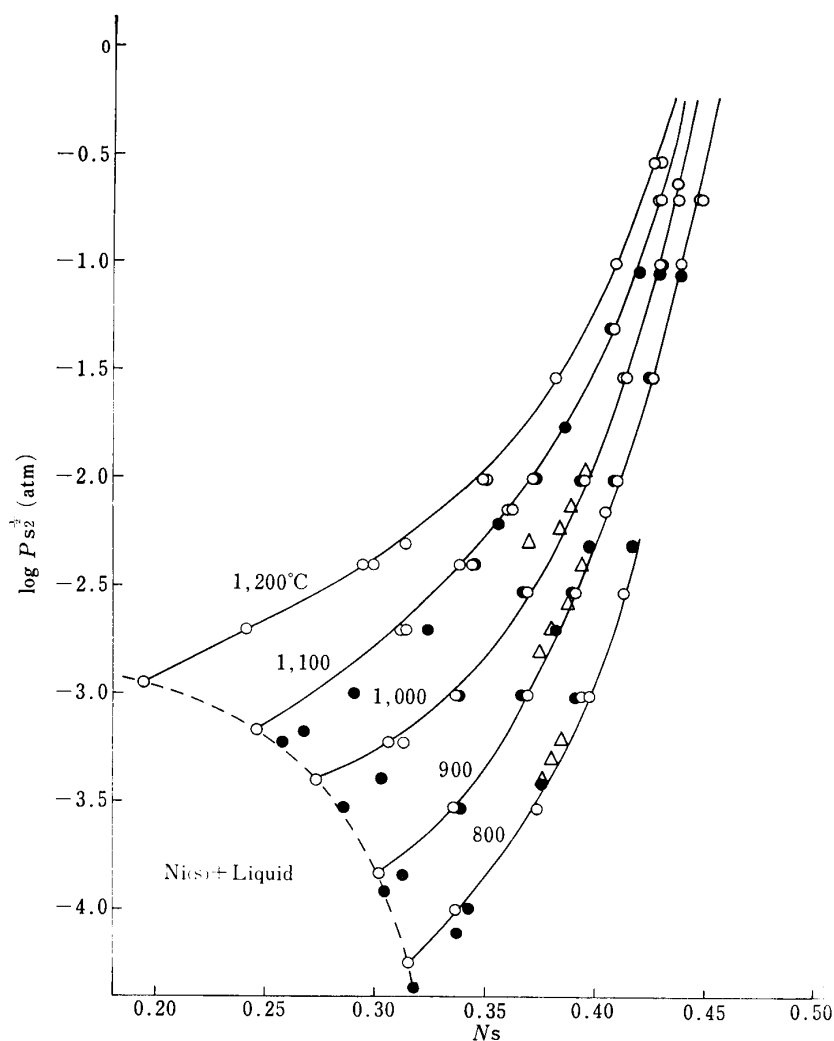
4. Ni-S 均一融体について

次に状態図の液相線の右側に相当する ニッケル-イオウ均一融体範囲の試料について平衡イオウ分圧を測定した。すなわち、所定の混合比を与えた混合ガスと、適当な組成に調整した試料とを所定温度で 10~15hr 平衡させ、その後試料を急冷して分析し組成を決定した。平衡時間は予備実験により、試料組成が安定する時間をみて定めた。ガス流量は熱拡散の影響が小さくなるようなるべく大きくとり、200cc/min とした。

第1表 実験結果

温度 (°C)	イオウ分圧 $\text{Ps}_2^{1/2}(\text{atm})$	試料中イオウ分析値			温度 (°C)	イオウ分圧 $\text{Ps}_2^{1/2}(\text{atm})$	試料中イオウ分析値		
		実験前 (wt%)	実験後 (wt%)	実験後 (at %)			実験前 (wt%)	実験後 (wt%)	実験後 (at %)
800	$1.0 \cdot 10^{-4}$	29.83	21.73	33.70	1000	$1.0 \cdot 10^{-1}$	30.47	29.04	42.83
	$3.0 \cdot 10^{-4}$	"	24.63	37.40		"	"	29.08	42.88
	$1.0 \cdot 10^{-3}$	"	26.51	39.75		$2.0 \cdot 10^{-1}$	"	29.77	43.70
	"	"	26.19	39.40		"	"	29.79	43.73
	$3.0 \cdot 10^{-3}$	"	27.76	41.30	1100	$2.0 \cdot 10^{-3}$	26.33	19.98	31.40
900	$3.0 \cdot 10^{-4}$	27.11	21.61	33.54		"	"	19.83	31.22
	$1.0 \cdot 10^{-3}$	"	24.23	36.90		$4.0 \cdot 10^{-3}$	"	21.85	33.81
	$3.0 \cdot 10^{-3}$	"	25.93	39.06		"	"	22.20	34.40
	"	"	25.93	39.06		$7.0 \cdot 10^{-3}$	"	23.63	36.20
	$7.0 \cdot 10^{-3}$	"	27.04	40.43		"	"	23.28	35.87
	$1.0 \cdot 10^{-2}$	"	27.50	40.99		$1.0 \cdot 10^{-2}$	"	24.28	37.05
	$3.0 \cdot 10^{-2}$	"	28.82	42.57		"	"	24.28	37.05
	"	"	28.83	42.59		$5.0 \cdot 10^{-2}$	30.47	27.30	40.78
	$1.0 \cdot 10^{-1}$	32.61	29.85	43.80		$2.0 \cdot 10^{-1}$	"	29.05	42.94
	"	"	29.81	43.75		"	"	28.90	42.67
1000	$2.0 \cdot 10^{-1}$	"	30.69	44.77		$3.0 \cdot 10^{-1}$	"	29.77	43.70
	"	"	30.57	44.60	1200	$2.0 \cdot 10^{-3}$	24.58	14.82	24.16
	$6.0 \cdot 10^{-4}$	26.90	19.90	31.27		$4.0 \cdot 10^{-3}$	"	18.82	29.82
	"	"	19.36	30.56		"	"	18.55	29.40
	$1.0 \cdot 10^{-3}$	"	21.71	33.68		$5.0 \cdot 10^{-3}$	"	19.92	31.33
	$3.0 \cdot 10^{-3}$	"	24.18	36.87		$1.0 \cdot 10^{-2}$	"	22.66	34.91
	$1.0 \cdot 10^{-2}$	"	26.25	39.45		"	"	22.97	35.33
	"	"	26.22	39.42		$3.0 \cdot 10^{-2}$	30.47	25.18	38.15
	$3.0 \cdot 10^{-2}$	30.47	27.82	41.37		$1.0 \cdot 10^{-1}$	"	27.42	40.93
	"	"	27.58	41.08		$3.0 \cdot 10^{-1}$	"	28.70	42.57
						"	"	29.22	43.07

800°~1,200°C について得られた結果をまとめて第1表に示す。またイオウ分圧 $\log p_{\text{S}_2}^{1/2}$ と組成 N_{S} の関係をプロットし、他の報告値とともに示したのが第3図である。液相線組成ではやや相異があるが、Nagamoriらの値とは実験方法を異にしているにもかかわらず非常によい一致が見られる。液相線上の値の相違はこの付近でのイオウ圧に相当する $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 比が 1/100 程度と小さいた



第3図 均一融体におけるイオウ分圧と組成の関係
 —○— 本実験 ● Nagamori et al.³⁾ △ Rosenqvist¹⁾

め混合比の測定誤差が影響しているものと思われる。Nagamori らの実験では天秤への影響をさけるためガス流量をできる限り小さくしているの、この誤差は大きくなる傾向がある。またRosenqvist の結果は本実験と同じ実験方法であるが、やや異なり同一温度組成ではやや高いイオウ分圧を示している。

しかしながら全体としては3者ともよい一致を示しているとしてよい。

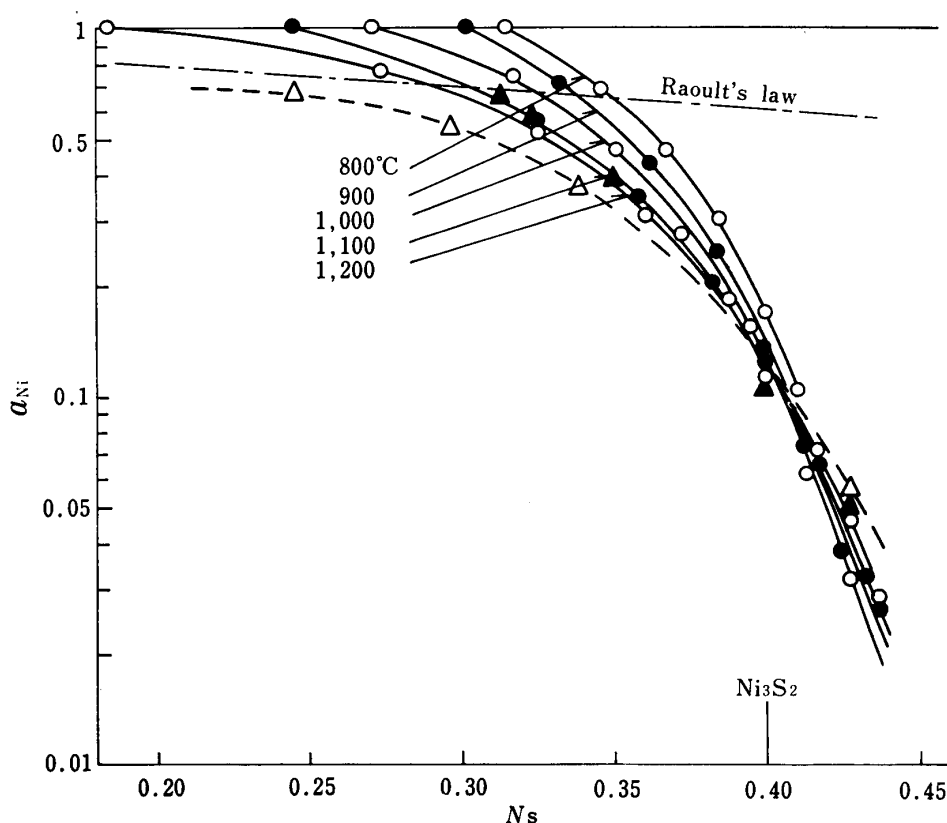
5. ニッケルの活量

さきに述べたように、ニッケル側液相線上の融体は固体純ニッケルと平衡すると考えると、固体ニッケルを活量の基準にとれば液相線上では $a_{\text{Ni}}=1$ としてよい。したがって次の Gibbs-Duhem 式の積分によりイオウ分圧からニッケルの活量を求めることができる。

$$N_S d \log p_{\text{S}_2}^{1/2} + N_{\text{Ni}} d \log a_{\text{Ni}} = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\log a_{\text{Ni}} = - \int_{N_S = N_{\text{Ni sat.}}}^{N_S} \frac{N_S}{N_{\text{Ni}}} d \log p_{\text{S}_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし $N_S = N_{\text{Ni sat.}}$ は液相線組成を示す。すこのようにして求めたニッケルの活量を第4図に示した。ニッケルの活量はいずれも N_S の増大につれて急激に低下しているが、低下傾向は低温程著し



第4図 ニッケルの活量と組成の関係

—○—, —●— 本実験
 ▲ Nagamori et al.³⁾(1,100°C) ···△·· Remenyi²⁾(1,250°C)

く、高温になる程ゆるやかとなっている。その結果、各温度における活量曲線は $N_S=0.4$ 付近のほとんど1点で相交わり、活量の温度依存性はこの組成をさかいとして逆になっている。これと同様な現象はイオウあるいはアンチモンなどの合金系にしばしば見られるが、十分な説明は与えられていない。第1図に示した状態図によれば $N_S=0.40$ から $N_S=0.67$ にかけて多くの中間化合物が存在するが、中でも Ni_3S_2 は $\text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$ として 800°C 近くまでの比較的高い温度範囲で $N_S=0.40$ を中心とする広い固溶範囲をもっている。活量曲線が交わる点は丁度この組成に相当しており、ニッケルの活量がこの近傍で著しく低下している事実と考え合せて、この化合物の存在が均一融体に大きい影響を与えているものと考えられる。銅-アンチモン系におけるアンチモンの活量についてもこの場合と同じ様な化合物組成における温度依存性の逆転が認められている⁸⁾。他の研究者による結果と比較すると、Nagamori らの結果とはきわめてよい一致がみられ、活量曲線が $N_S=0.4$ 付近で交わっている点も全く同様である。また Remenyi²⁾ の結果とも温度差を考慮すればよく一致しているとしてよい。

6. その他の熱力学的数値

イオウ分圧およびニッケルの活量の値からニッケル-イオウ系に関する熱力学的数値を導いた。混合自由エネルギー ΔG は次式により表わされる。

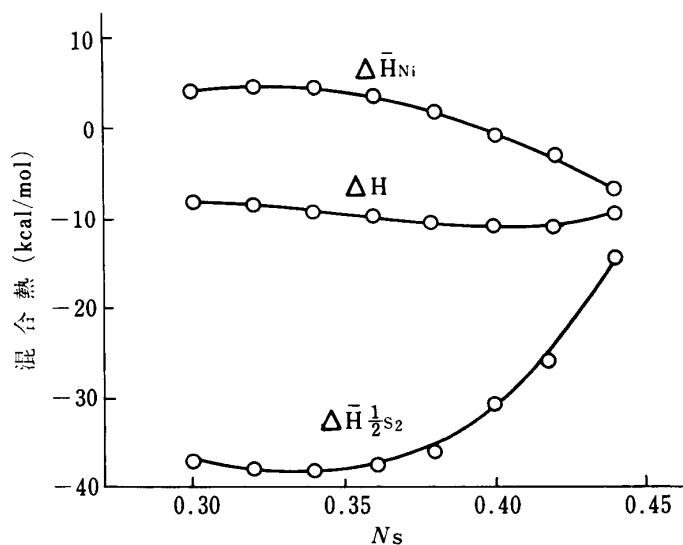
$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{G}_{1/2 \text{ S}_2} &= RT \ln p_{\text{S}_2}^{1/2} \\ \Delta G_{\text{Ni}} &= RT \ln a_{\text{Ni}} \\ \Delta G &= N_{\text{S}} \Delta \bar{G}_{1/2 \text{ S}_2} + N_{\text{Ni}} \Delta \bar{G}_{\text{Ni}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

8) 阿座上竹四, 矢沢 彬: 日鉱, 83 (1967), 666.

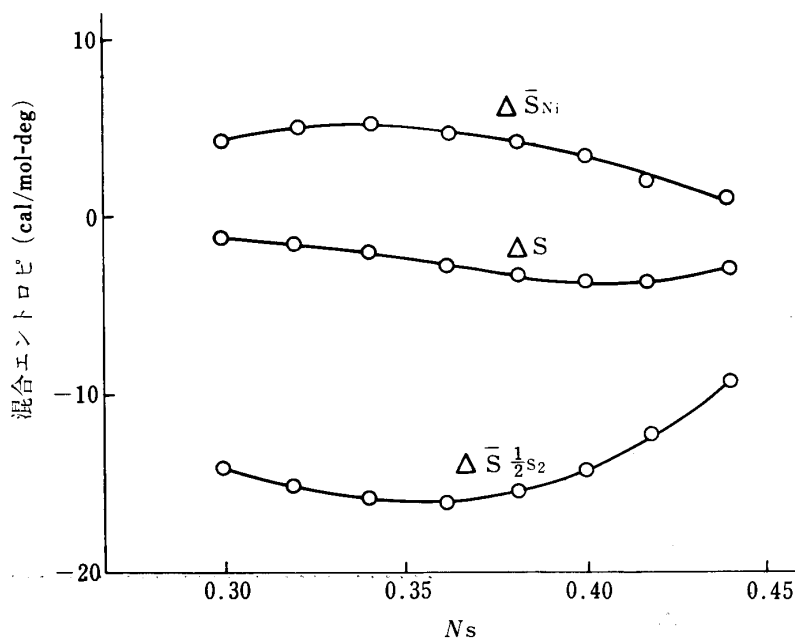
また混合熱 ΔH は次のように求められる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{H}_{1/2S_2} &= -RT^2 \frac{d \ln p_{S_2}^{1/2}}{dT} \\ \Delta \bar{H}_{Ni} &= -RT^2 \frac{d \ln a_{Ni}}{dT} \\ \Delta H &= N_S \Delta \bar{H}_{1/2S_2} + N_{Ni} \Delta \bar{H}_{Ni} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

したがって $\Delta S = \Delta H - \Delta G/T$ より混合エントロピ ΔS を求めることができる。(5) 式から求めた混合熱の値を第5図に、また混合エントロピを第6図に示す。



第5図 Ni-S 系融体の混合熱



第6図 Ni-S 系融体の混合エントロピ

ΔH および ΔS の値はいずれも $N_S=0.40$ 付近に負の極値をもち、融体内における秩序化を示唆する傾向を示していることは活量の変化から推察される傾向とも合致する。Dancy ら⁹⁾ はニッ

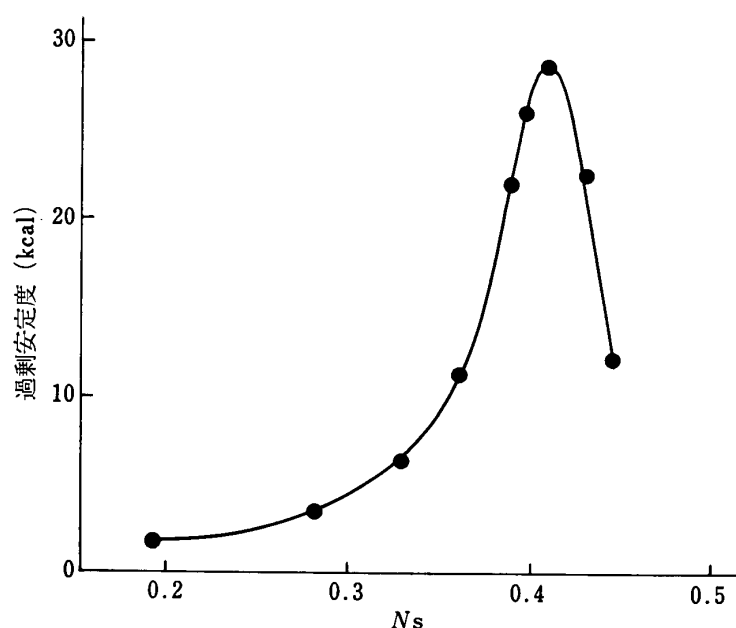
9) E.A. Dancy & G. Derge: Trans. TMS AIME, **227** (1963), 1034.

ケル-イオウ系融体の電気伝導度を測定しているが、やはり $N_s=0.4$ 近くで極小値を示すことを認めている。これは融体内配列の規則化により自由電子の数が少なくなるためであるとしている。

Darken¹⁰⁾によれば過剰安定度 (excess stability) は次のように定義されている。

$$\text{excess stability} = -\frac{d G^{\text{xs}}}{d N^2} = -2 RT \frac{d \ln \gamma_2}{d(1-N_2)^2} \dots \dots \dots (6)$$

本実験の結果からニッケル-イオウ系についてこれを求めると第7図のように示され、 $N_s=0.40$ に極大が認められる。



第7図 Ni-S系融体の過剰安定度(1,200°C)

Tomlinson ら¹¹⁾は過剰安定度の極大と溶融合金の電気抵抗の極値の組成が一致すると報告している。本実験で求めた過剰安定度と Dancy⁹⁾による電気伝導度の測定結果の間にもこれと同様な一致が認められ、Tomlinson らの結論と合致している。

以上の様に種々の熱力学的数値あるいは物性値に同一の組成で変化が認められることはこの組成付近をさかいとして融体の構造に著しい変化があることを示唆するものとして興味深い。

7. Ni_3S_2 の生成自由エネルギー

本実験で求めた p_{S_2} および a_{Ni} の値から次式に関して平衡定数 K の値を計算することができる。

$$\left. \begin{aligned} 3 \text{Ni(s)} + \text{S}_2(\text{g}) &= \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{l}) \\ K &= \frac{1}{a_{\text{Ni}}^3 \cdot p_{\text{S}_2}} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (7)$$

さらに $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ の関係から活量1すなわち化学量論組成の Ni_3S_2 融体の種々の温度における生成自由エネルギーを求めることができる。最小自乗法を用いてこれを温度の一次関数として表わすと、次式のように示される。

10) L.S. Darken: Trans. TMS AIME, **239** (1967), 80.

11) J.L. Tomlinson & B.D. Lichter: Met. Trans., **1** (1970), 305.

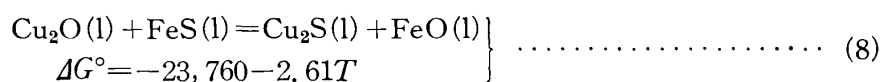
$$\Delta G^\circ = -56,910 + 15.71T \dots\dots\dots (8)$$

Nagamori ら³⁾ はこれに対して $\Delta G^\circ = -57,910 + 15.89T$ を与えており、本実験の結果とおおよそよく一致している。

8. マット溶錬反応への適用

従来ニッケルのマット溶錬反応を熱力学的に検討する場合、ニッケル硫化物に関する数値の信頼性に問題があった。たとえばニッケルの場合、そのスラグへの損失は一般に銅の場合よりも大きいとされている¹²⁾が、その根拠は充分とはいえない。そこで従来既知の数値¹³⁾に本実験で得られた数値を併せ用いて両者を比較してみると次のようになる。

まず銅に関して、



1,300°C では

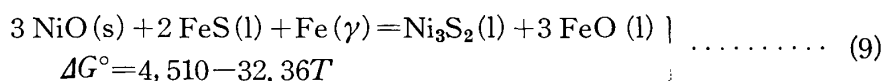
$$\Delta G_{1573}^\circ = -27,870$$

したがって

$$K = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot a_{\text{FeS}}} = 7.45 \cdot 10^3$$

ここで $a_{\text{FeO}} = a_{\text{FeS}} = 0.4$, $a_{\text{Cu}_2\text{S}} = 0.2$ とおくと $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ は 2.7×10^{-5} となる。

一方、ニッケルに関して



1,300°C では

$$\Delta G_{1573}^\circ = -46,390$$

したがって

$$K = \frac{a_{\text{Ni}_3\text{S}_2} \cdot a_{\text{FeO}}^3}{a_{\text{NiO}}^3 \cdot a_{\text{FeS}}^2 \cdot a_{\text{Fe}}} = 2.80 \cdot 10^6$$

ここで銅の場合に準じて $a_{\text{FeO}} = a_{\text{FeS}} = 0.4$, $a_{\text{Ni}_3\text{S}_2} = 0.2$ とし、さらに炉内では金属鉄が生成するほど強還元性である¹⁴⁾ことから $a_{\text{Fe}} = 1$ とおくと、 $a_{\text{NiO}} = 3.1 \times 10^{-3}$ となる。

活量係数についての精度のよい推定が難かしいので、定量的な検討はできないが、 Cu_2O と NiO の活量値を比較すると、ニッケルの方がややスラグに入りやすい、すなわちスラグ損失が大きい傾向があると考えることができる。

9. 結 言

ニッケル-イオウ系について、ニッケル側液相線から $N_s = 0.44$ にいたる均一融体範囲を対象として 800°~1,200°C にわたって既知の $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 混合ガスと平衡する融体の組成を求め、次のような結果が得られた。

- (1) まずニッケル側液相線の組成および液相線上の融体が示すイオウ分圧について調べ、従来報告されている状態図およびイオウ分圧値とよく一致する結果が得られた。
- (2) 次に均一融体範囲についてイオウ分圧を測定し、これも他の研究者とよい一致が得られた。

12) 日本金属学会編：新制金属講座 新版製錬篇，非鉄金属製錬，(1964)，56。

13) 亀田満雄，矢沢 彬：金属工学講座第2巻，冶金物理化学と製錬基礎論，(1960)，76。朝倉。

14) 前島敬一：日鉱，84 (1968)，905。

- (3) イオウ分圧から計算により求めた純固体ニッケルを基準とするニッケルの活量値は $N_s=0.4$ 付近の組成で急激に低下するとともにその温度依存性が逆転することがわかった.
- (4) 混合熱, 混合エントロピ, 過剰安定度などの熱力学的数値を求めた結果, いずれも $N_s=0.4$ 付近で極値を示し, 融体構造の変化ないしは秩序化を示唆するような傾向を示した.
- (5) 化学量論的 Ni_3S_2 融体の生成自由エネルギーは次式で示される.
$$3\text{Ni(s)} + \text{S}_2(\text{g}) = \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{l}) \quad \Delta G^\circ = -56,910 + 15.71T$$
- (6) 上で得られた生成自由エネルギー値を用いてニッケルマット溶錬におけるニッケルのスラグ損失について検討した.

終りに本実験の遂行に熱心に助力された荒川義昭工学士ならびに実験について種々助言された畠山健助手に対し感謝する. また, 本研究の一部を文部省科学研究費補助金 (総合研究分担課題) によったことを付記し感謝する.